

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 8 月 4 日 (04.08.2005)

PCT

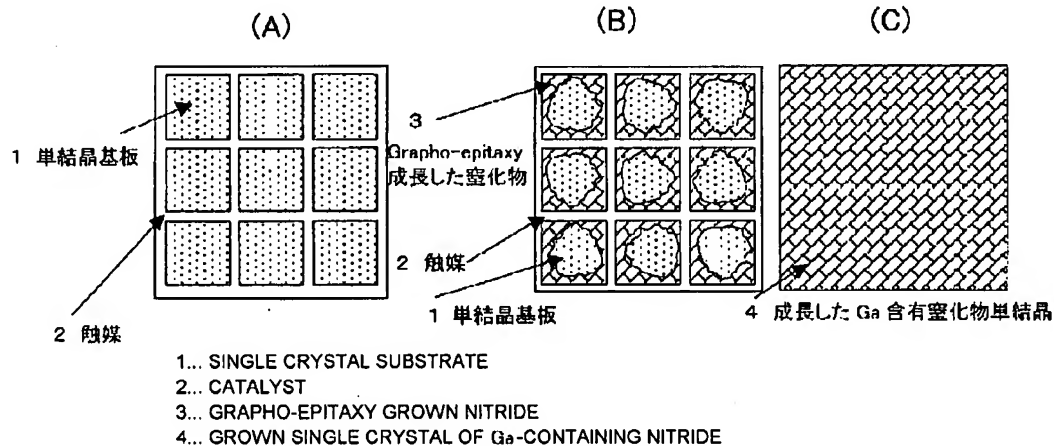
(10) 国際公開番号
WO 2005/071143 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C30B 19/04, 19/12, 29/38 (72) 発明者; および
(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/000696 (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 福田 承生
(22) 国際出願日: 2005 年 1 月 20 日 (20.01.2005) (FUKUDA TSUGUO) [JP/JP]; 〒9818007 宮城県仙
(25) 国際出願の言語: 日本語 台市泉区虹の丘 2-6-7 Miyagi (JP). デイルク
(26) 国際公開の言語: 日本語 エーレントラウト (DIRK EHRENTAUT) [DE/JP];
〒9800817 宮城県仙台市青葉区一番町 1-1 3-5
Miyagi (JP). 吉川 彰 (YOSHIKAWA AKIRA) [JP/JP]; 〒
9820826 宮城県仙台市太白区三神峯 1-3-2 2 0 3
Miyagi (JP).
(30) 優先権データ: 特願2004-013114 2004 年 1 月 21 日 (21.01.2004) JP (74) 代理人: 西 義之 (NISHI, Yoshlyukl); 〒2350036 神奈
川県横浜市磯子区中原 4-2 6-3 2-2 1 1 西特許
事務所 Kanagawa (JP).
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立
行政法人科学技術振興機構 (JAPAN SCIENCE AND
TECHNOLOGY AGENCY) [JP/JP]; 〒3320012 埼玉県
川口市本町 4-1-8 Saitama (JP). (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING SINGLE CRYSTAL OF GALLIUM-CONTAINING NITRIDE

(54) 発明の名称: ガリウム含有窒化物単結晶の製造方法



(57) Abstract: [PROBLEMS] A process capable of melt growing of a single crystal of gallium-containing nitride accomplished with the use of inexpensive equipment of low danger, especially accomplished under atmospheric pressure. [MEANS FOR SOLVING PROBLEMS] There is provided a process for producing a single crystal of gallium-containing nitride, comprising reacting molten gallium retained in a container within a crystal growth chamber with nitrogen gas to thereby grow a single crystal of gallium-containing nitride on a seed crystal substrate, characterized in that a melt of gallium (Ga) eutectic alloy is provided, and a seed crystal substrate having a catalyst metal of mesh, stripe or perforated polka-dot pattern attached thereto is dipped in the eutectic alloy melt so that through reaction on the surface of seed crystal substrate between nitrogen dissolved into the eutectic alloy melt from a space zone including a nitrogen supply source on the surface of the melt and gallium being a component of the eutectic alloy, a phase of single crystal of gallium-containing nitride is grown on the surface of seed crystal substrate according to the Grapho-epitaxy method.

(57) 要約: 【課題】危険の少ない、安価な設備により達成できる、ガリウム含有窒化物単結晶の融液成長を可能とする方法、特に、常圧で実施できる方法の提供。【解決手段】結晶成長チャンバ内の容器に保持した溶融ガリウムと窒素ガスの反応により種結晶基板上にガリウム含有窒化物単結晶を成長させる方法において、ガリウム(Ga)の共晶合金融液を形成し、メッシュ状、ストライプ状、又は穴あき水

[続葉有]



DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

玉模様の触媒金属を付着させた種結晶基板を該共晶合金融液中に浸漬し、該融液の表面の窒素供給源を含有する空間部から該共晶合金融液中に溶け込む窒素と共晶合金成分のガリウムとの該種結晶基板面における反応によって、該種結晶基板表面にガリウム含有窒化物単結晶相をグラフォエピタキシー (Grapho-epitaxy) 法により成長させることを特徴とするガリウム含有窒化物単結晶の製造方法。

明 細 書

ガリウム含有窒化物単結晶の製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、ガリウム(Ga)を含有する融液から基板上にGaN, AlGaIn等のガリウム含有窒化物の単結晶を成長する方法に関する。

背景技術

- [0002] GaN, AlGaIn等の窒化物を応用する電子光学機器は、これまで、サファイア(Al_2O_3)基板又はSiC基板上にヘテロエピタキシャル成長した窒化物を用いている。最も良く用いられているMOCVD法においては、GaNが気相成長するが、反応速度が遅い、単位面積当たりの転位数が多い(最小で約 $10^8/\text{cm}^2$)などの問題に加え、バルク単結晶の生成が不可能であった。
- [0003] 気相ハロゲンを利用するエピタキシャル成長法(HVPE法)が提案されている(非特許文献1, 2)。この方法を利用することによって直径2インチのGaN基板を製造できるが、表面の欠陥密度が約 $10^7 \sim 10^9/\text{cm}^2$ であるため、レーザーダイオードに必要とされる品質を十分確保できない。
- [0004] 近年、溶媒に溶質を飽和状態まで溶解させた後、温度や圧力などの条件をコントロールし、GaN系結晶を成長させる融液合成法が提案されている(非特許文献3)。
- [0005] 一般に、融液合成法は固相反応法や気相成長法に比して高品質な結晶を得やすいという特徴があり、GaとMg, Ca, Zn, Be, Cdなどを含む融液を使用して直径6～10mmのGaN単結晶が得られている(非特許文献4、特許文献1)。しかしながら、単結晶の合成には2000MPaという極めて高い圧力が必要であり、危険を伴う。また、工業生産の観点から、この方法の事業化には超高压装置のために非常に高価な設備が必要となる。
- [0006] これらの方法に代えて、III族金属の融液に窒素原子を含有するガスを注入する方法(特許文献2)や、Naなどの溶媒を使用して比較的低压でIII族金属の融液と窒素を含有するガスとの反応によりIII族窒化物結晶を製造する方法が知られている(特許文献3)。

- [0007] 非特許文献1: M.K.Kelly, O.Ambacher「Optical patterning of GaN films」
Appl.Phys.Lett.69,(12),(1996)
非特許文献2: W.S.Wrong, T.Samds「Fabrication of thin-film InGaN light-emitting diode membranes」, Appl.Phys.Lett.75(10)(1999)
非特許文献3: 井上 他「日本結晶成長学会誌」, 27, P54(2000)
非特許文献4: S.Porowski「Thermodynamical properties of III-Vnitrides and crystal growth of GaN at high N₂ pressure」, J.Cryst.Growth, 178, (1997), 174-188
特許文献1: US 6273948 B1 (特表2002-513375号公報)
特許文献2: US 6270569 B1 (特開平11-189498号公報)
特許文献3: US 6592663 B1 (特開2001-64098号公報)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0008] 本発明は、危険の少ない、安価な設備により達成できる、ガリウム含有窒化物単結晶の融液成長を可能とする方法、特に、常圧で実施できる方法の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

- [0009] 本発明の方法は、種結晶基板上にガリウム含有窒化物単結晶をグラフォエピタキシー (Grapho-epitaxy) 法により成長させる方法である。
- [0010] すなわち、本発明は、(1) 結晶成長チャンバ内の容器に保持した熔融ガリウムと窒素ガスの反応により種結晶基板上にガリウム含有窒化物単結晶を成長させる方法において、ガリウム(Ga)の共晶合金融液を形成し、メッシュ状、ストライプ状、又は穴あき水玉模様の触媒金属を付着させた種結晶基板を該共晶合金融液中に浸漬し、該融液の表面の窒素供給源を含有する空間部から該共晶合金融液中に溶け込む窒素と共晶合金成分のガリウムとの該種結晶基板面における反応によって、該種結晶基板表面にガリウム含有窒化物単結晶相をグラフォエピタキシー (Grapho-epitaxy) 法により成長させることを特徴とするガリウム含有窒化物単結晶の製造方法、である。
- [0011] また、本発明は、(2) 触媒金属は、白金(Pt)及び／又はイリジウム(Ir)であることを特徴とする上記(1)のガリウム含有窒化物単結晶の製造方法である。

- [0012] また、本発明は、(3)ガリウム(Ga)の共晶合金融液を形成する金属は、アルミニウム(Al)、インジウム(In)、ルテニウム(Ru)、ロジウム(Rh)、パラジウム(Pd)、レニウム(Re)、オスmium(Os)、ビスマス(Bi)、又は金(Au)から選ばれる金属の少なくとも1種以上であることを特徴とする上記(1)のガリウム含有窒化物単結晶の製造方法、である。
- [0013] また、本発明は、(4)該窒素供給源を含有する空間部の圧力は0.1〜0.15MPaであることを特徴とする上記(1)のガリウム含有窒化物単結晶の製造方法、である。
- [0014] また、本発明は、(5)窒素供給源は窒素、 NH_3 、又は窒素含有化合物ガスであることを特徴とする上記(1)のガリウム含有窒化物単結晶の製造方法、である。
- [0015] また、本発明は、(6)種結晶基板は、サファイア単結晶であることを特徴とする上記(1)のガリウム含有窒化物単結晶の製造方法、である。
- [0016] また、本発明は、(7)種結晶基板は、ガリウム(Ga)、アルミニウム(Al)、又はインジウム(In)を少なくとも含む窒化物の結晶層を有する基板であることを特徴とする上記(1)のガリウム含有窒化物単結晶の製造方法、である。
- [0017] また、本発明は、(8)ガリウム(Ga)の共晶合金融液又は、Gaにさらにアルミニウム(Al)とインジウム(In)を溶解することにより式 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{In}_y\text{N}$ ($0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0 < x+y < 1$)で示される窒化物単結晶薄膜を成長させることを特徴とする上記(1)のガリウム含有窒化物単結晶の製造方法、である。
- [0018] また、本発明は、(9)種結晶基板は回転・上下駆動軸の下端部に取り付けられており、種結晶基板を回転させながら結晶成長させることを特徴とする上記(1)のガリウム含有窒化物単結晶の製造方法、である。
- [0019] また、本発明は、(10)結晶成長チャンバは縦型とし、チャンバ内の縦方向に温度の異なる温度領域を少なくとも2つ以上形成し、種結晶基板を上下駆動軸で引き上げて低温の温度領域に配置して結晶成長させることを特徴とする上記(1)のガリウム含有窒化物単結晶の製造方法、である。
- [0020] 本発明の方法において用いられるグラフォエピタキシー法は、基板表面に配置の揃った模様を付け、これによって整列した結晶核を種にして単結晶化させる方法であり、これまで、主に有機物薄膜の方位制御結晶成長において、又は液晶を SiO_2 アモルファス基板上に方位制御成長させる場合などにおいて、気相法又は液相法による

実施例が示されてきた(I.Smith,DC.Flanders,Appl.Phys.Lett.32,(1978),349、
H.I.Smith,MW.Geis,CV.Thompson,HA.Atwater,J.Cryst.Growth,63,(1983),527、
T.Kobayashi,K.Takagi,Appl.Phys.Lett.45,(1984),44、
DC.Flanders,DC.Shaver,H.I.Smith,Appl.Phys.Lett.32,(1978),597[液晶])が、窒化物
薄膜のような結晶成長速度に強い方位依存性を有するものにおいても有効な方法で
ある。

発明の効果

- [0021] 本発明によれば、気相ハロゲンを利用するエピタキシャル成長法(HVPE法)のGaN
基板の問題点である表面の欠陥密度(約 $10^7 \sim 10^9/\text{cm}^2$)を約 $10^4/\text{cm}^2$ 程度以下に低
減でき、白色照明用LEDの高輝度化やレーザーダイオードに必要とされる品質を十
分確保できるようになる。また、バルクデバイスはもとより、基板として広範囲な応用展
開も可能となる。また、窒素ガスの供給に高圧を必要としないため、工業生産の観点
からも現実的な設備構成となる。

発明を実施するための最良の形態

- [0022] 本発明の方法では、Gaを含有する融液から基板上にガリウム含有窒化物単結晶を
グラフトエピタキシー成長させる。Gaを含有する融液はガリウムの共晶合金融液から
なる。この共晶合金融液は該共晶合金融液の表面の窒素供給源を含有する空間部
から該融液中に溶け込む窒素の溶媒となる。周囲を加熱できる結晶成長チャンバ内
の容器に保持した共晶合金融液に溶け込んだ窒素とGaの反応によって触媒金属を
付着させた種結晶基板上にガリウム含有窒化物単結晶を成長させる。
- [0023] 種結晶基板としては単結晶中のエッチピット等の欠陥を低減するためには格子定
数がガリウム含有窒化物単結晶と近いことが望ましい。そのような基板としては、サフ
アイヤ、SiC、ZnO、LiGaO₂などが挙げられる。また、ホモエピタキシャル成長させる組
成と同じ構造を有し、ほぼ等しい格子定数を有する結晶層を有する基板、すなわち、
ガリウム、アルミニウム、又はインジウムを少なくとも含む窒化物の結晶層を有する基
板が好ましい。
- [0024] 共晶合金融液のガリウム供給源として用いられるガリウム含有化合物は、主にガリウ
ム含有窒化物またはその前駆体で構成される。前駆体はガリウムを含有するアジド、

アミド、アミドイミド、イミド、水素化物、金属間化合物、合金などを使用できる。

[0025] Gaとの共晶合金を形成する金属は、アルミニウム(Al)、インジウム(In)、ルテニウム(Ru)、ロジウム(Rh)、パラジウム(Pd)、レニウム(Re)、オスmium(Os)、ビスマス(Bi)、又は金(Au)から選ばれる少なくとも1種以上の金属である。

[0026] Al、In、Ru、Rh、Pd、Re、Os、又はAuは全て遷移金属であり、GaなどのIII族元素と窒化物を形成する反応はしない。Al、Inは、Ga含有窒化物化合物の構成元素であり、その構成元素自身が溶媒となる(セルフフラックス)ので、純度を高められる。また、Biは、窒素と同属の典型金属でありながらGaなどのIII族元素と窒化物を形成する反応はしない。Gaと共晶合金を形成するこれらの金属は、窒化物の溶解する温度(結晶が晶出する温度)を800〜900℃程度に低くする。

[0027] 共晶合金融液に対する窒素の溶解度は高ければ高いほど良い。窒素の溶解度は共晶合金の組成比に依存する。この組成比(モル比)は、共晶合金を形成する金属: Ga=1:3〜7程度、好ましくは1:4〜5程度とする。この範囲から離れると窒素の溶解度が低減する。

[0028] 2元系共晶合金組成の具体例は下記のとおりである。

$Ga_{1-x}Al_x, Ga_{1-x}In_x, Ga_{1-x}Ru_x, Ga_{1-x}Rh_x, Ga_{1-x}Pd_x, Ga_{1-x}Re_x, Ga_{1-x}Os_x, Ga_{1-x}Bi_x, Ga_{1-x}Au_x$ ($0 < x < 1$, 好ましくは $0.3 < x < 0.8$, より好ましくは $0.5 < x < 0.7$)

3元系共晶合金組成の具体例は下記のとおりである。

$Ga_{1-x-y}Ru_xRh_y, Ga_{1-x-y}Ru_xPd_y, Ga_{1-x-y}Ru_xRe_y, Ga_{1-x-y}Ru_xOs_y, Ga_{1-x-y}Ru_xBi_y, Ga_{1-x-y}Ru_xAu_y, Ga_{1-x-y}Rh_xPd_y, Ga_{1-x-y}Rh_xRe_y, Ga_{1-x-y}Rh_xOs_y, Ga_{1-x-y}Rh_xBi_y, Ga_{1-x-y}Rh_xAu_y, Ga_{1-x-y}Pd_xRe_y, Ga_{1-x-y}Pd_xOs_y, Ga_{1-x-y}Pd_xBi_y, Ga_{1-x-y}Pd_xAu_y, Ga_{1-x-y}Re_xOs_y, Ga_{1-x-y}Re_xBi_y, Ga_{1-x-y}Re_xAu_y, Ga_{1-x-y}Os_xBi_y, Ga_{1-x-y}Os_xAu_y, Ga_{1-x-y}Bi_xAu_y$ ($0 < x < 1, 0 < y < 1, 0 < x+y < 1$, 好ましくは $0.3 < x < 0.7, 0.3 < y < 0.7$)

[0029] 例えば、 $AlGa_{1-x}In_yN$ ($0 < x < 1, 0 < y < 1, 0 < x+y < 1$) を結晶成長させる場合は、Al-Ga-Inの共晶合金やGaとAl、In以外の共晶合金にさらに溶質としてAlとInを加えた融液を用いる。 $AlN-GaN-InN$ の固溶体、そのアミド $[(Ga, Al, In)Cl_3(NH_3)_6]$ などの気相法などにより作成された市販の窒化物を融液として用いることもできる。

[0030] これらの共晶合金融液を形成するには、Gaとの共晶合金を形成する金属及びGa供給源を所望の組成比になるように必要な原料を適正な割合で準備し、反応容器に

充填し、反応容器内で加熱し、共晶温度(この温度が冷却時には窒化物単結晶の晶出温度に当たる)以上100〜150℃程度高い温度で加熱することで溶解させる。この共晶温度より高い温度への過熱(over heating)により、窒素をより多く融液中に溶かすことができる。ただし、高すぎると溶媒の成分が揮発するなど、好ましくない現象が発生する。また、過熱により融液が充分に移動し、触媒表面に均質に分布する。

[0031] 上記の共晶合金融液中に触媒として付着させた種結晶基板を浸漬し、該共晶合金融液の表面上の窒素供給源を含有する空間部から該融液中に溶け込む窒素とガリウムとの該種結晶基板面における反応によって、該種結晶基板表面にガリウム含有窒化物単結晶相を成長させる。

[0032] 種結晶基板上に付着させる触媒金属としては、好ましくは白金(Pt)及び／又はイリジウム(Ir)を用いる。図1に、触媒金属を用いるグラフトエピタキシー法を平面図で模式的に示す。また、図2に、結晶成長チャンバ内の容器に保持した熔融ガリウムと窒素ガスの反応により種結晶基板上にガリウム含有窒化物単結晶を成長させる方法を概念的に示している。図1(A)に示すように、単結晶基板1をメッシュ状、ストライプ状、又は穴あき水玉模様に覆うような形で触媒2を配置して付着するのが好ましい。メッシュ、ストライプの幅は約5ミクロン以上約500ミクロン以下、より好ましくは約50〜70ミクロンで可能である。

[0033] 共晶合金融液の表面上の窒素供給源を含有する空間部の雰囲気は、 N_2 ガスのみ、又は NH_3 ガスのみ、又は $N_2 + NH_3$ の混合ガス(混合比は、 $N_2 : NH_3 = 1-x : x$, ($0 < x < 1$ 、好ましくは $0.05 < x < 0.5$ 、より好ましくは $0.15 < x < 0.25$))とする。Gaを含有する窒化物単結晶の合成中には、雰囲気の圧力は常圧でよいが、チャンバ内への外気(空気、水分など)の逆流を防ぐために常圧よりややプラス圧の状態に保持するとよい。すなわち、0.1〜0.15MPa程度、好ましくは0.1〜0.11MPa程度の圧力とする。

[0034] 融液のガリウム供給源の原料として、例えば、 GaN や $GaCl_3(NH_3)_6$ などの窒素化合物を用いた場合、原料中の窒素も窒素供給源になり得る。

[0035] 図2に示すように、種結晶基板1が共晶温度に保持された融液5内に浸された際に、種結晶基板1の回転・引上げ軸14を通じて熱が逃げることにより、種結晶基板1の表面が結晶の晶出温度になる。すると、図1(B)に示すように、触媒2の周辺にグラフ

オエピタキシー成長した窒化物3が形成される。そして、図1(C)に示すように、単結晶化し、成長したGa含有窒化物単結晶4で全てが覆われ、膜厚100〜200 μm 程度のGaを含有する窒化物単結晶が合成される。

[0036] 結晶が晶出する温度は、500〜900℃、好ましくは600〜750℃とする。チャンバ内の共晶合金融液の横方向の温度差を $\pm 5^\circ\text{C}/\text{cm}$ 以下という極めて均質な温度分布とし、溶解領域と結晶化領域の温度差は、融液内において十分にGa源、窒素の輸送が確保できる範囲に設定することにより、高品質な単結晶を得ることができる。また、種結晶基板の面内における温度分布を均質にし、均等にガリウム含有窒化物単結晶を成長させるためには、種結晶基板を回転・上下駆動軸の下端に垂直方向に吊り下げた状態で約10〜50rpm程度で回転可能とすることが好ましい。

[0037] ガリウム含有窒化物は、ドナー、アクセプター、磁気性、または光学活性のドーブを含有できる。ドナーとして、Znなどのガリウムより価数の小さい元素をガリウムのサイトに固溶させることにより過剰の電子を生み出すことができる。アクセプターとして、Geなどのガリウムより価数の大きい元素をガリウムのサイトに固溶させることにより電子の不足状態を生み出すことができる。磁気性はFe、Ni、Co、Mn、Crなどの磁性イオンを混晶として含有することにより実現する。光学活性は、希土類元素などを微量にドーブすることにより実現する。

[0038] 図3は、本発明の方法を実施するために好適な3ゾーン式LPE (liquid phase epitaxy) 炉を用いる結晶成長装置の構成例を示す図である。図3を参照すると、石英チャンバ11内の保温材12上に設置した坩堝13内には、Gaを含有する共晶合金の融液が収容されている。石英チャンバ11の縦方向には温度の異なる領域を実現できるように、石英チャンバ11の周囲に縦方向に多段階に、それぞれ独立に動作させるヒーターH1、H2、H3・・・が具備されている。ヒーターは上<中<下の順で温度が高くなるように設定する。

[0039] 坩堝13の上端部内の融液が結晶の晶出する温度よりやや高くなるように設定する。これによって融液の対流を促すことにより、溶質のGaを融液内に均質に分布させることができる。炉の断熱材を厚くすることで放熱を防いで温度を維持し、ヒーターのカンタル線の巻き間隔とその直径を調整して石英チャンバ11内の横方向には均質な

温度分布を有するようにする。この温度分布は、チャンバの内壁面からチャンバの中心軸線方向への距離1cmにつき $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 以下となるように温度維持することが好ましい。

- [0040] 坩堝13内の気体と融液との境界領域である気液界面に接するように、種結晶基板1は回転・上下駆動軸14により保持される。図3では複数枚の種結晶基板を同心状に回転・上下駆動軸14に吊り下げた状態を示す。結晶の成長開始時には種結晶基板1を低温域に配置するようにする。この種結晶基板1の回転・上下駆動軸14は、石英チャンバ11の上部の蓋15を通して外部につながっており、外部から種結晶基板1の位置を変更できるようになっている。すなわち、種結晶基板1の回転・上下駆動軸14は、種結晶基板1及び成長したガリウム含有窒化物結晶を引き上げることが可能なように、外部からその位置を変更可能に構成されている。
- [0041] 窒素原料は、窒素ガス供給管16を通して、石英チャンバ11外から石英チャンバ11内の窒素供給源を含有する空間部21(図2)に雰囲気ガスとして供給可能となっている。この際、石英チャンバ11内の窒素圧力を調整するために、圧力調整機構が設けられている。この圧力調整機構は、例えば、圧力計17及びガス導入用バルブ18などにより構成されている。
- [0042] 石英チャンバ11の窒素供給源を含有する空間部21への雰囲気ガス導入前には石英チャンバ11内から空気及び残存水分などを除去するために 10^{-6} Torrまで減圧することができる真空排気設備(図示せず)を設ける。
- [0043] 図3の結晶成長装置は、基本的に、坩堝13内で、Gaの共晶合金融液と、窒素原料とから、Ga含有窒化物結晶を成長させるものであって、雰囲気を制御したままで種結晶基板1の回転・上下駆動軸14を移動させることで、種結晶基板1と融液と窒素原料とが接することができる領域を移動可能となっている。
- [0044] 坩堝13内において、Gaの共晶合金融液と窒素原料が反応し種結晶基板1を核にしてGa含有窒化物が結晶成長する。ここで、種結晶基板1の回転・引上げ軸14を0.05〜0.1mm/hour程度の速度で移動することで、種結晶基板1はチャンバ11内の縦方向の温度差に加え、種結晶基板1が固定されている回転・上下駆動軸14から熱を奪われることで、低温になり、種結晶基板1の表面に選択的にガリウム含有窒化物

の単結晶が成長し、さらに種結晶基板1及びその周辺に成長したGa含有窒化物結晶が移動し、さらに大きなGa含有窒化物単結晶を成長させることが可能となる。すなわち、種結晶基板1と融液及び窒素原料が接する領域が移動することで、結晶成長領域が移動し、Ga含有窒化物単結晶が成長し、大型化する。この時、Ga含有窒化物単結晶の成長は、気液界面で主に起こる。

- [0045] すなわち、Gaが十分ある状態で、Gaの共晶合金の窒素ガス溶解作用で窒素が連続的に融液中に供給され、触媒金属の作用によって継続的なGa含有窒化物単結晶の成長が可能となり、Ga含有窒化物単結晶を所望の大きさに成長させることが可能となる。

実施例 1

- [0046] 1. 3ゾーン式LPE炉 (liquid phase epitaxy) を用いた。反応容器として坩堝を用いその中に溶質としてGa及び溶媒金属 (モル比でBi:Rh:Pd=1:1:1) をモル比で4:1の割合で充填した。
2. 触媒となるPtを大きさ5mm×5mm×0.5mm厚のサファイア単結晶からなる種結晶基板の表面にメッシュ状に被せた。メッシュの線の幅は0.1mm、間隔は0.1mmとした。
3. ロータリーポンプ及びデヒュージョンポンプにより石英チャンバー内を真空 ($\sim 10^{-5}$ Torr程度) にした後高純度 N_2 ガス (99.9999%) を導入し約0.11MPa (空気の逆流を防ぐためややプラス圧) にした。石英チャンバー内の温度分布は横方向に $\pm 3^\circ\text{C}/\text{cm}$ として高い均質性を有するようにした。
4. 3時間程度で反応温度 800°C (結晶晶出温度より $100\sim 150^\circ\text{C}$ 程度高温) へ加熱した。
5. Ptメッシュ付き種結晶基板を30rpmで回転させながら共晶合金融液に浸した。
6. 10時間程度反応させながら結晶晶出温度 (650°C) まで炉の温度調整器により制御しながら炉の温度を下げて徐冷した。
7. 反応後、Ptメッシュ付き種結晶基板を回転させながら上昇速度 $0.05\text{mm}/\text{hour}$ で共晶合金融液から離した。
8. 炉内全体を10時間程度かけて冷却した。
9. 結晶を成長させた基板を炉から取り出した。

[0047] 図4に、得られたGaNの粉末X線回折結果を、図5に、ロックンクカーブの半値幅を示す。得られた結晶は、GaNであり、膜厚100〜200 μm 、結晶性は、ロックンクカーブの半値幅がCVD法で作製されたGaNの1/3程度であり、良好な単結晶であった。表面の欠陥密度は $2 \times 10^4/\text{cm}^2$ 程度であった。

実施例 2

- [0048] 1. 3ゾーン式LPE炉 (liquid phase epitaxy) を用いた。反応容器として坩堝を用いその中に溶質としてGa及び溶媒金属 (モル比でBi:Ru:Os=1:1:1) をモル比で4:1の割合で充填した。
2. 触媒となるIrを大きさ (5mm×5mm×0.5mm厚) のサファイア単結晶 (Al_2O_3) からなる種結晶基板の表面にメッシュ状に被せた。メッシュの線の幅は0.1mm、間隔は0.1mmとした。
3. ロータリーポンプ及びデヒュージョンポンプによりチャンバー内を真空 ($\sim 10^{-5}$ Torr 程度) にした後高純度 N_2 ガス (99.9999%) を導入し約0.11MPa (空気の逆流を防ぐためややプラス圧) にした。チャンバー内の温度分布は横方向に $\pm 3^\circ\text{C}/\text{cm}$ として高い均質性を有するようにした。
4. 3時間程度で反応温度 750°C (結晶晶出温度より100〜150 $^\circ\text{C}$ 程度高温) へ加熱した。
5. Ptメッシュ付き種結晶基板を50rpmで回転させながら共晶合金融液に浸した。
6. 10時間程度反応させながら結晶晶出温度 (600°C) まで炉の温度調整器により制御して徐冷した。
7. 反応後、Ptメッシュ付き種結晶基板を回転させながら上昇速度0.05mm/hourで共晶合金融液から離した。
8. 炉内全体を10時間程度かけて冷却した。
9. 結晶を成長させた基板を炉から取り出した。

[0049] 図6に、得られたGaNの粉末X線回折結果を、図7に、ロックンクカーブの半値幅を示す。得られた結晶は、GaNであり、膜厚100〜200 μm 、結晶性は、実施例1の場合と同じくロックンクカーブの半値幅がCVD法で作製されたGaNの1/3程度であり、良好な単結晶であった。表面の欠陥密度は $3 \times 10^4/\text{cm}^2$ 程度であった。

実施例 3

- [0050] 1. 3ゾーン式LPE炉 (liquid phase epitaxy) を用いた。反応容器として坩堝を用いその中に溶質としてGaとAl (モル比でGa:Al=4:1) 及び溶媒金属 (モル比でBi:Rh:Pd=1:1:1) をモル比で4:1の割合で充填した。
2. 触媒となるIrを大きさ (5mm×5mm×0.5mm厚) のサファイア単結晶 (Al_2O_3) からなる種結晶基板の表面にメッシュ状に被せた。メッシュの線の幅は0.1mm、間隔は0.1mmとした。
3. ロータリーポンプ及びデヒュージョンポンプによりチャンバー内を真空 ($\sim 10^{-5}$ Torr 程度) にした後高純度 N_2 ガス (99.9999%) : 高純度 NH_3 ガス (99.9999%) = 4:1を導入し約0.11MPa (空気の逆流を防ぐためややプラス圧) にした。チャンバ内の温度分布は横方向に $\pm 3^\circ\text{C}/\text{cm}$ として高い均質性を有するようにした。
4. 3時間程度で反応温度 800°C (結晶晶出温度より $100\sim 150^\circ\text{C}$ 程度高温) へ加熱した。
5. Ptメッシュ付き種結晶基板を回転させながら共晶合金融液に浸した。
6. 10時間程度反応させながら結晶晶出温度 (700°C) まで炉の温度調整器により制御して徐冷した。
7. 反応後、Ptメッシュ付き種結晶基板を回転させながら上昇速度 $0.05\text{mm}/\text{hour}$ で共晶合金融液から離した。
8. 炉内全体を10時間程度かけて冷却した。
9. 単結晶を成長させた基板を炉から取り出した。

[0051] 図8に、得られたGaNの粉末X線回折結果を、図9に、ロックングカーブの半値幅を示す。得られた結晶は、 $\text{Al}_{0.18}\text{Ga}_{0.82}\text{N}$ であり、膜厚 $100\sim 200\mu\text{m}$ 、結晶性は、実施例1の場合と同じくロックングカーブの半値幅がCVD法で作製されたGaNの1/3程度であり、良好な単結晶であった。表面の欠陥密度は $7\times 10^3/\text{cm}^2$ 程度であった。

[0052] 比較例1

Ga単独の融液を使用したこと以外は実施例1と同じ条件で結晶成長を行った。Gaが再晶出して析出物となった。図10に、析出物の粉末X線回折図形を示す。GaNを得る反応が進まず、Gaメタルが検知された。全てのピークはGaとして帰属される。

[0053] 比較例2

種結晶基板に触媒金属を付着させなかったこと以外は実施例1と同じ条件で結晶成長を行った。反応が非常に遅く、GaNは粉末状に晶出して析出物となった。図11に、析出物の粉末X線回折図形を示す。結晶成長の反応が遅かったため、結晶化が完全には進みきっておらず、ややブロードなピークになっている。

図面の簡単な説明

[0054] [図1]本発明の方法による結晶成長の過程を示す概念図である。

[図2]結晶成長チャンバ内の容器に保持した熔融ガリウムと窒素ガスの反応により種結晶基板上にガリウム含有窒化物単結晶を成長させる方法の概念図である。

[図3]本発明の融液成長法によってガリウム含有窒化物単結晶を得るために使用する装置の模式図である。

[図4]実施例1で得られたGaNの粉末X線回折グラフである。

[図5]実施例1で得られたGaNのロックングカーブの半値幅を示すグラフである。

[図6]実施例2で得られたGaNの粉末X線回折グラフである。

[図7]実施例2で得られたGaNのロックングカーブの半値幅を示すグラフである。

[図8]実施例3で得られたGaNの粉末X線回折グラフである。

[図9]実施例3で得られたGaNのロックングカーブの半値幅を示すグラフである。

[図10]比較例1で得られた析出物の粉末X線回折グラフである。

[図11]比較例2で得られた析出物の粉末X線回折グラフである。

符号の説明

- [0055] 1 単結晶基板
2 触媒
3 Grapho-epitaxy成長した窒化物
4 成長したGa含有窒化物単結晶
5 融液
12 保温材
14 回転・上下駆動軸
15 蓋

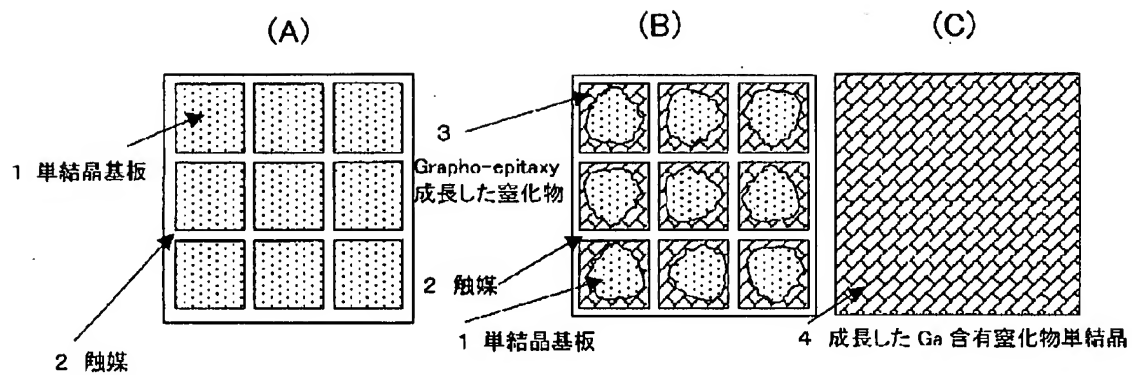
- 16 窒素ガス供給管
- 17 圧力計
- 18 ガス導入用バルブ
- 21 窒素供給源を含有する空間部

請求の範囲

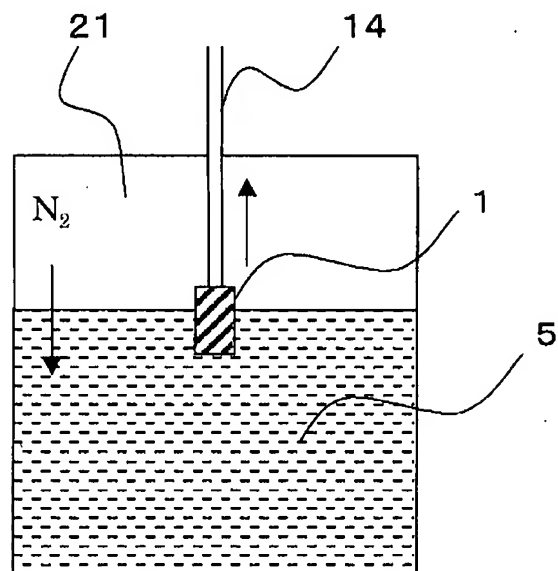
- [1] 結晶成長チャンバ内の容器に保持した熔融ガリウムと窒素ガスの反応により種結晶基板上にガリウム含有窒化物単結晶を成長させる方法において、
ガリウム(Ga)の共晶合金融液を形成し、メッシュ状、ストライプ状、又は穴あき水玉模様の触媒金属を付着させた種結晶基板を該共晶合金融液中に浸漬し、該融液の表面の窒素供給源を含有する空間部から該共晶合金融液中に溶け込む窒素と共晶合金成分のガリウムとの該種結晶基板面における反応によって、該種結晶基板表面にガリウム含有窒化物単結晶相をグラフォエピタキシー(Grapho-epitaxy)法により成長させることを特徴とするガリウム含有窒化物単結晶の製造方法。
- [2] 触媒金属は、白金(Pt)及び／又はイリジウム(Ir)であることを特徴とする請求項1記載のガリウム含有窒化物単結晶の製造方法。
- [3] ガリウム(Ga)の共晶合金融液を形成する金属は、アルミニウム(Al)、インジウム(In)、ルテニウム(Ru)、ロジウム(Rh)、パラジウム(Pd)、レニウム(Re)、オスmium(Os)、ビスマス(Bi)、又は金(Au)から選ばれる金属の少なくとも1種以上であることを特徴とする請求項1記載のガリウム含有窒化物単結晶の製造方法。
- [4] 該窒素供給源を含有する空間部の圧力は0.1〜0.15MPaであることを特徴とする請求項1記載のガリウム含有窒化物単結晶の製造方法。
- [5] 窒素供給源は窒素、 NH_4 、又は窒素含有化合物ガスであることを特徴とする請求項1記載のガリウム含有窒化物単結晶の製造方法。
- [6] 種結晶基板は、サファイア単結晶であることを特徴とする請求項1記載のガリウム含有窒化物単結晶の製造方法。
- [7] 種結晶基板は、ガリウム(Ga)、アルミニウム(Al)、又はインジウム(In)を少なくとも含む窒化物の結晶層を有する基板であることを特徴とする請求項1記載のガリウム含有窒化物単結晶の製造方法。
- [8] ガリウム(Ga)の共晶合金融液又は、Gaにさらにアルミニウム(Al)とインジウム(In)を溶解することにより式 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{In}_y\text{N}$ ($0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0 < x+y < 1$) で示されるガリウム含有窒化物単結晶薄膜を成長させることを特徴とする請求項1記載のガリウム含有窒化物単結晶の製造方法。

- [9] 種結晶基板は回転・上下駆動軸の下端部に取り付けられており、種結晶基板を回転させながら結晶成長させることを特徴とする請求項1記載のガリウム含有窒化物単結晶の製造方法。
- [10] 結晶成長チャンバは縦型とし、チャンバ内の縦方向に温度の異なる温度領域を少なくとも2つ以上形成し、種結晶基板を上下駆動軸で引き上げて低温の温度領域に配置して結晶成長させることを特徴とする請求項1記載のガリウム含有窒化物単結晶の製造方法。

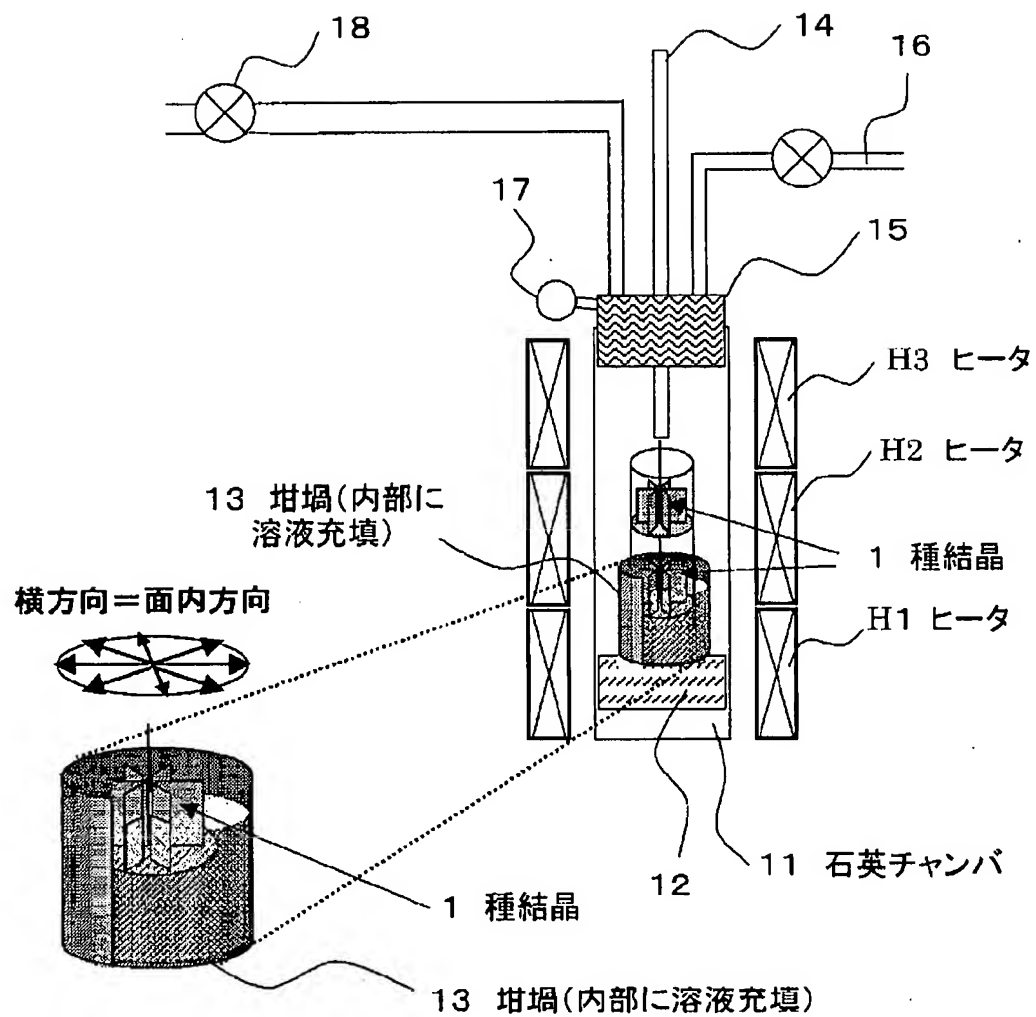
[図1]



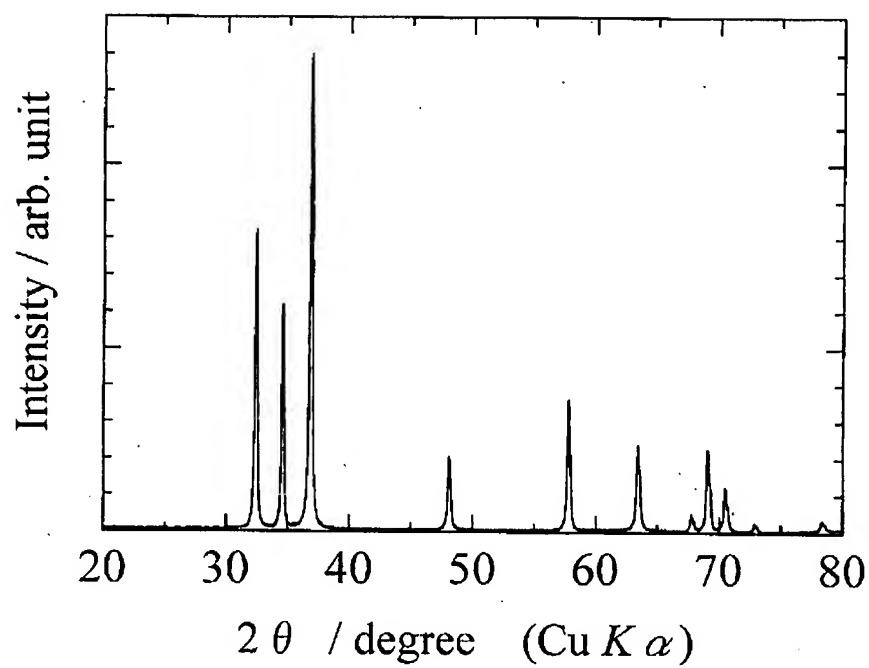
[図2]



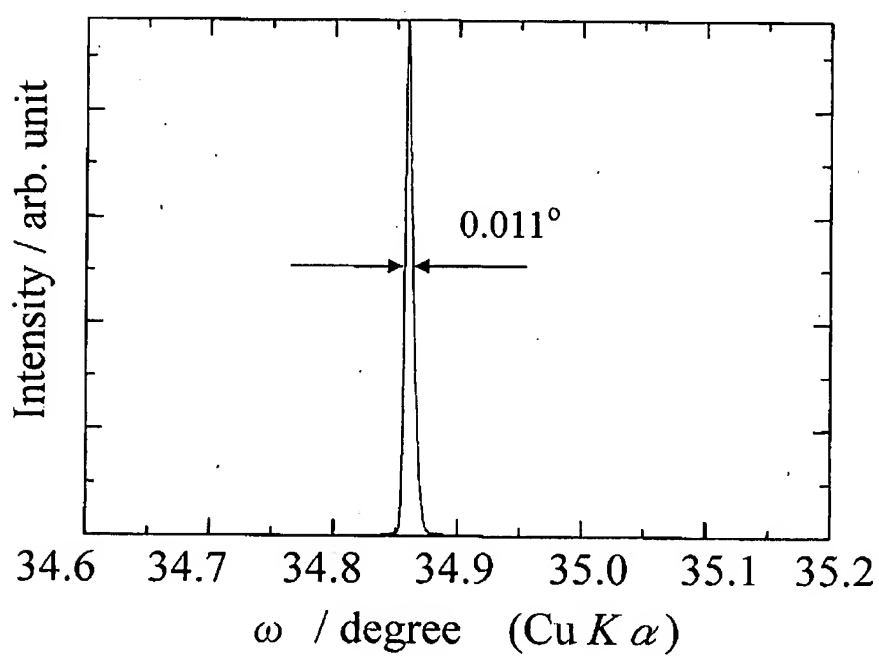
[図3]



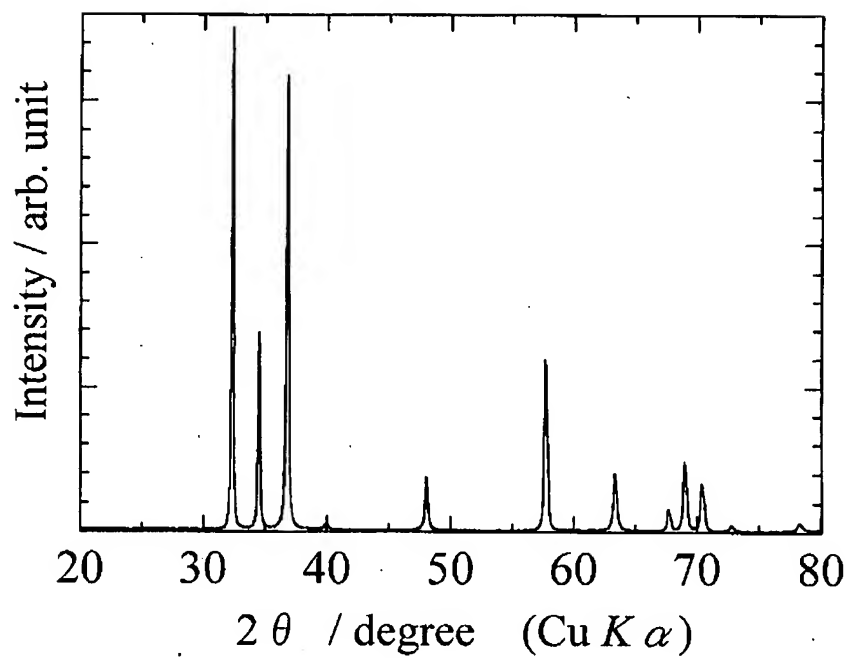
[図4]



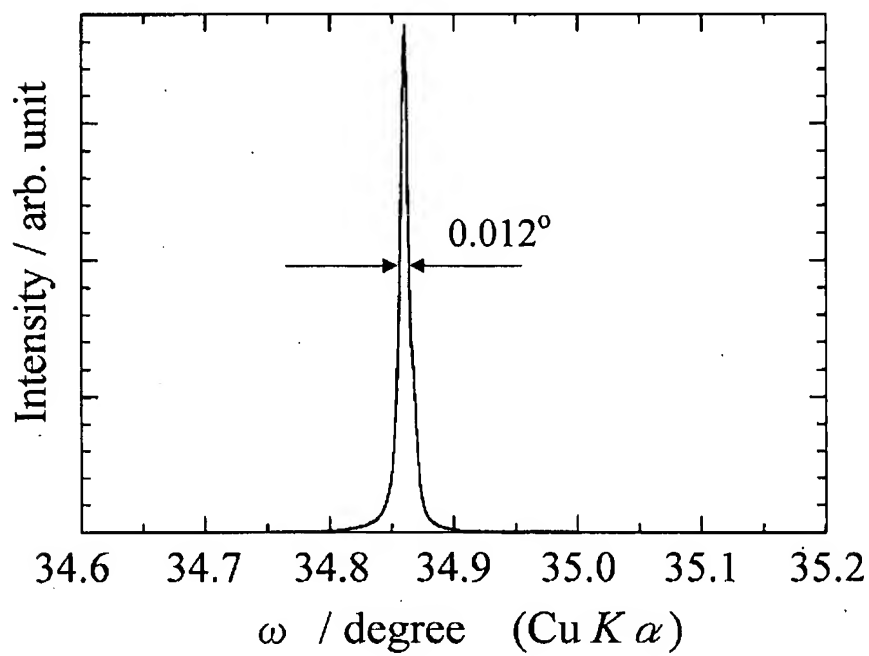
[図5]



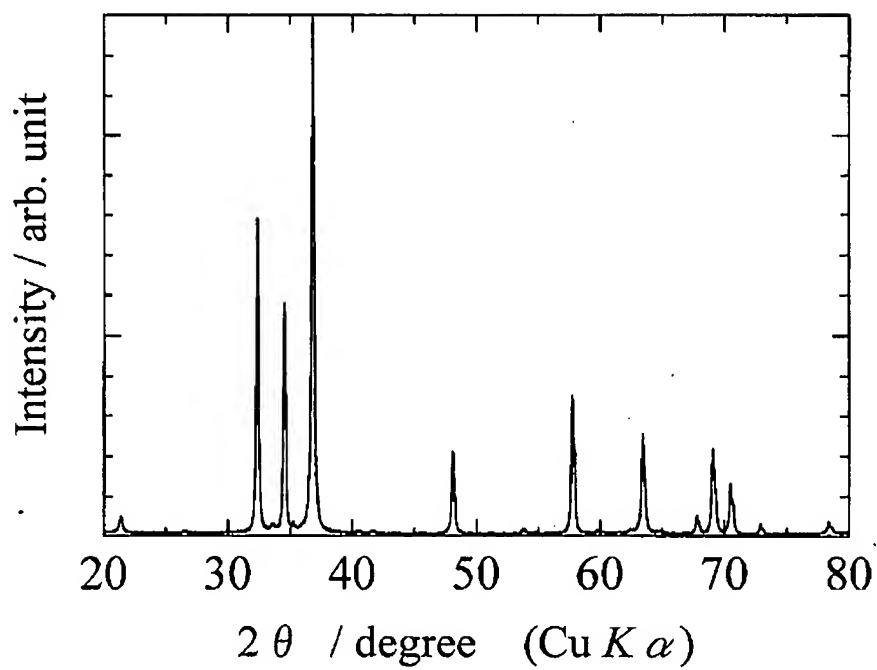
[図6]



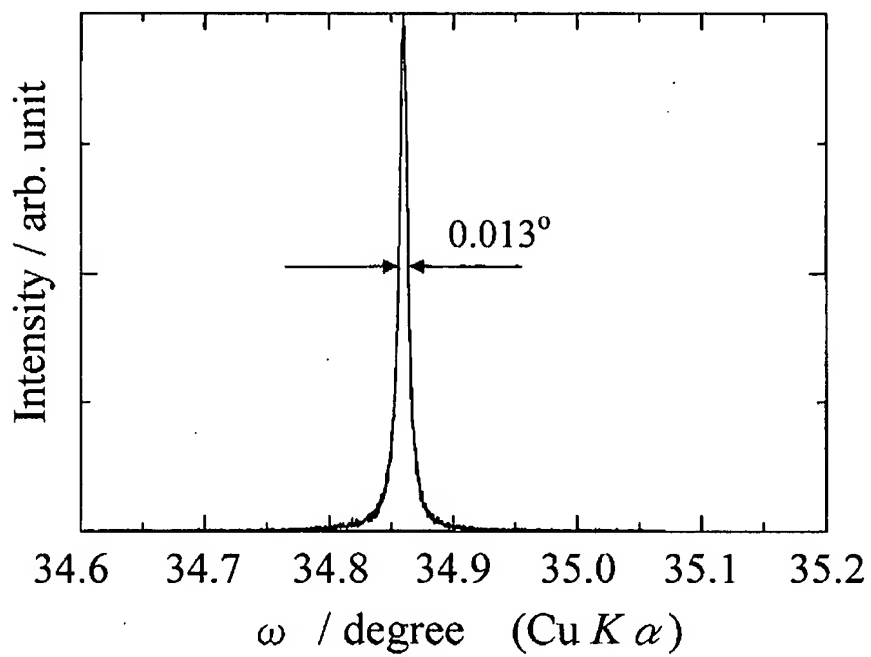
[図7]



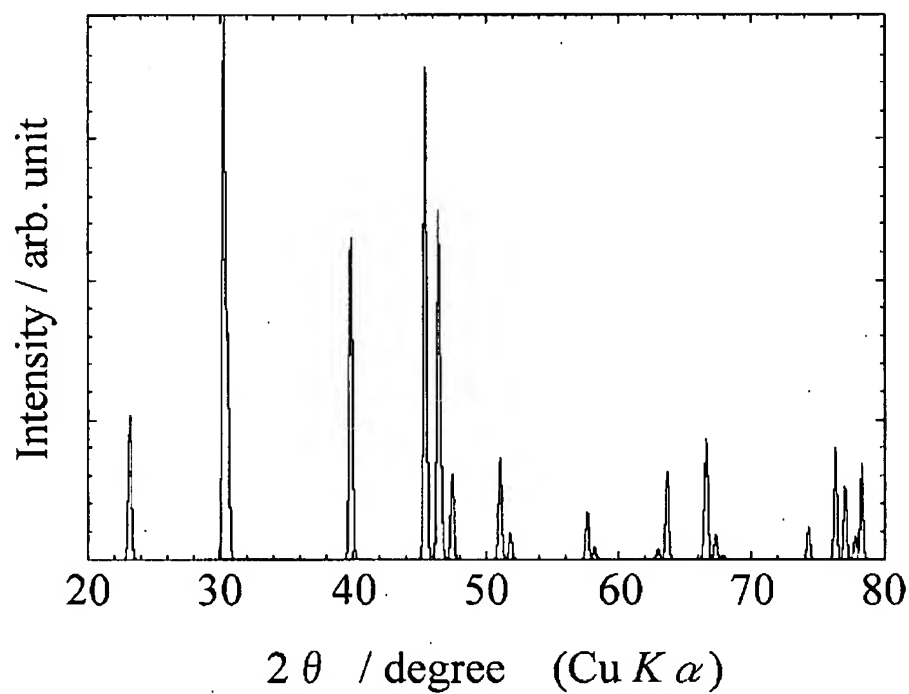
[図8]



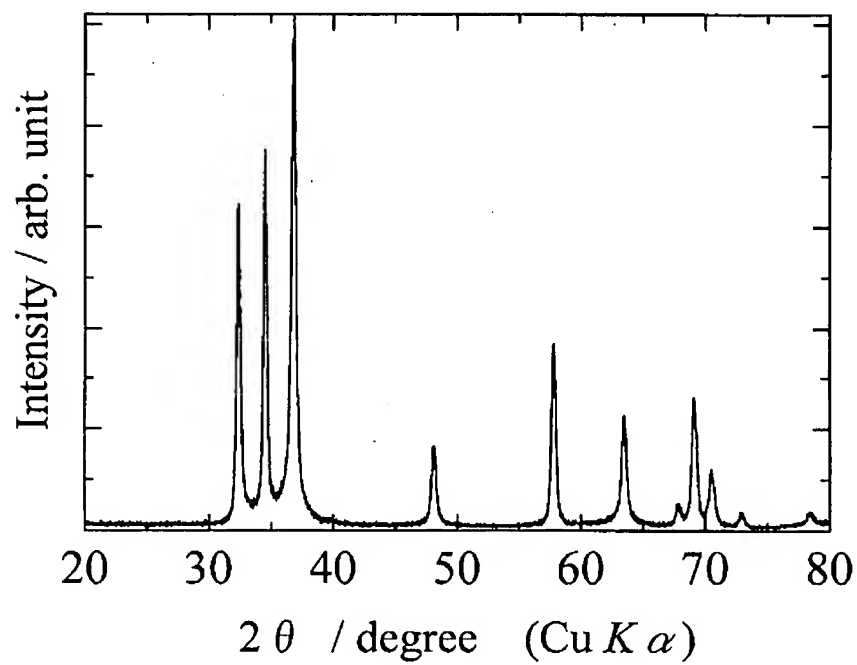
[図9]



[図10]



[図11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000696

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C30B19/04, 19/12, 29/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C30B19/04, 19/12, 29/38

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 56-160400 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 10 December, 1981 (10.12.81), Page 1, lower left column, lines 5 to 10; lower right column, lines 8 to 17 (Family: none)	1-6, 10
Y	JP 1-132117 A (Canon Inc.), 24 May, 1989 (24.05.89), Claims 1, 6; page 4, lower right column, lines 13 to 14 & EP 306153 A & US 5363799 A	1-6, 10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 March, 2005 (16.03.05)

Date of mailing of the international search report
05 April, 2005 (05.04.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000696

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2004-244307 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 02 September, 2004 (02.09.04), Claims 1 to 19; Par. Nos. [0045] to [0058]; Fig. 4 & US 2004-0144300 A1	1, 3-10
A	JP 2001-131741 A (Sony Corp.), 15 May, 2001 (15.05.01), Full text (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl. ⁷ C30B19/04, 19/12, 29/38

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl. ⁷ C30B19/04, 19/12, 29/38

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2005年
日本国実用新案登録公報 1996-2005年
日本国登録実用新案公報 1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
CA (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 56-160400 A (松下電器産業株式会社) 1981. 12. 10, 第1頁左下欄第5行-第10行, 第1頁右下欄第8行-第17行 (ファミリーなし)	1-6, 10
Y	JP 1-132117 A (キャノン株式会社) 1989. 05. 24, 請求項1, 請求項6, 第4頁右下欄第13行-第14行 & EP 306153 A & US 5363799 A	1-6, 10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
16. 03. 2005

国際調査報告の発送日
05. 04. 2005

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
田中 則充

4G 9730

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, X	JP 2004-244307 A (松下電器産業株式会社) 2004. 09. 02, 請求項1-19, 段落【0045】-【0058】, 第4図 & US 2004-0144300 A1	1, 3-10
A	JP 2001-131741 A (ソニー株式会社) 2001. 05. 15, 全文 (ファミリーなし)	1-10